

PAT-NO: JP02001261375A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001261375 A  
TITLE: CERAMIC-COATED QUARTZ GLASS BODY  
PUBN-DATE: September 26, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SATO, HIROMASA	N/A
TAKEDA, SHUICHI	N/A
INABA, TAKESHI	N/A
SOTODANI, EIICHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOSHIBA CERAMICS CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2000070477  
APPL-DATE: March 14, 2000

INT-CL (IPC): C03C017/22, C23C016/34 , C23C016/42

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a ceramic-coated quartz glass body having neither peeling nor damage of a ceramic layer even if repeatedly subjected to thermal shocks being controlled in dust, etc., having excellent chemical resistance and excellent handleability.

SOLUTION: This ceramic-coated quartz glass body is obtained by coating the surface of a porous quartz glass body 3 or the surface a porous quartz glass layer formed on a quartz glass body with ceramic layers 1 and 2. The ceramic-coated quartz glass body is produced by forming a ceramic layer on the surface of the porous quartz glass body or the porous quartz glass layer by a chemical vapor-phase growth reaction, then taking out the porous quartz glass from a furnace and cleaning the ceramic layer with an acid.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

DERWENT-ACC-NO: 2002-109337

DERWENT-WEEK: 200215

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Ceramic coated quartz glass for semiconductor production, has silicon carbide or silicon nitride ceramic layer formed on surface of porous quartz glass layer on quartz glass

PATENT-ASSIGNEE: TOSHIBA CERAMICS CO[TOSF]

PRIORITY-DATA: 2000JP-0070477 (March 14, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
JP 2001261375 A	September 26, 2001	N/A	007
C03C 017/22			

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2001261375A	N/A	2000JP-0070477	March 14, 2000

INT-CL (IPC): C03C017/22, C23C016/34 , C23C016/42

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001261375A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The ceramic coated quartz glass has a silicon carbide or silicon nitride ceramic layer formed on surface of porous quartz glass layer (3) on quartz glass.

DETAILED DESCRIPTION - The ceramic layer is formed by chemical vapor phase epitaxial method. The porous quartz layer has a density of 0.1-1.95 g/cm<sup>3</sup>, and a thickness of 1-10 mm.

USE - The ceramic coated quartz glass is used for semiconductor production, and as heat insulating board, heat shielding board and heat retention tube, susceptor for furnace wall material, reaction tube, wafer mount, heating apparatus, sheet-like heater.

ADVANTAGE - The ceramic coated quartz glass is lightweight, and has excellent thermal insulation, chemical resistance, corrosion resistance and wear resistance. Even when repeated heating and cooling of the ceramic coated quartz glass are performed, peeling of ceramic layer, and generation of crack on ceramic layer are prevented.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the sectional drawing of the ceramic coated quartz glass.

Silicon carbide coating layers 1,2

Porous quartz layer 3

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/2

TITLE-TERMS: CERAMIC COATING QUARTZ GLASS SEMICONDUCTOR PRODUCE SILICON CARBIDE  
SILICON NITRIDE CERAMIC LAYER FORMING SURFACE POROUS QUARTZ GLASS  
LAYER QUARTZ GLASS

DERWENT-CLASS: L01

CPI-CODES: L01-G04C; L01-L04;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2002-033738

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-261375

(P2001-261375A)

(43) 公開日 平成13年9月26日 (2001.9.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 3 C 17/22		C 0 3 C 17/22	Z 4 G 0 5 9
// C 2 3 C 16/34		C 2 3 C 16/34	4 K 0 3 0
16/42		16/42	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-70477(P2000-70477)

(22) 出願日 平成12年3月14日 (2000.3.14)

(71) 出願人 000221122

東芝セラミックス株式会社

東京都新宿区西新宿七丁目5番25号

(72) 発明者 佐藤 浩昌

山形県西置賜郡小国町大字小国町378番地

東芝セラミックス株式会社小国製造所内

(72) 発明者 武田 修一

山形県西置賜郡小国町大字小国町378番地

東芝セラミックス株式会社小国製造所内

(74) 代理人 100101878

弁理士 木下 茂

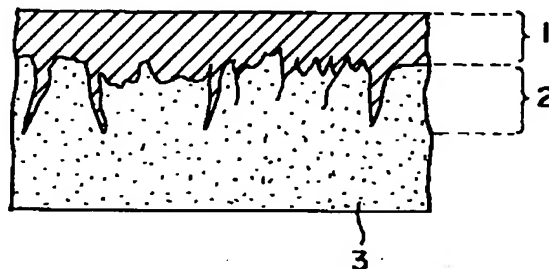
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックス被覆石英ガラス体

(57) 【要約】

【課題】 繰り返しの熱衝撃を受けてもセラミックス層の剥離や破損がなく、ダスト等の発塵が抑制され、しかも化学的耐性（耐薬品性）に優れ、かつハンドリング性に優れたセラミックス被覆石英ガラス体を提供する。

【解決手段】 セラミックス被覆石英ガラス体は、多孔質石英ガラス体3の表面が、あるいは石英ガラス体に設けられた多孔質石英ガラス層の表面がセラミックス層1、2で被覆されている。このセラミックス被覆石英ガラス体は、化学気相成長反応により該多孔質石英ガラス体、あるいは多孔質石英ガラス層の表面にセラミックス層を形成させ、次いで炉出しして酸洗浄することによって製造される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質石英ガラス体の表面を、あるいは石英ガラス体に設けられた多孔質石英ガラス層の表面をセラミックス層で被覆したことを特徴とするセラミックス被覆石英ガラス体。

【請求項2】 前記セラミックス層が炭化珪素または窒化珪素から成ることを特徴とする請求項1記載のセラミックス被覆石英ガラス体。

【請求項3】 前記セラミックス層が化学気相成長法により形成されたセラミックス層であることを特徴とする請求項1または請求項2記載のセラミックス被覆石英ガラス体。

【請求項4】 前記セラミックス層が、実質的にセラミックス単身からなるガス不透透性の表層部分と、セラミックスが多孔質石英ガラス体あるいは多孔質石英ガラス層の微細気孔内に浸透したセラミックス浸潤組織構造を有する内層部分とから構成されていることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載のセラミックス被覆石英ガラス体。

【請求項5】 前記セラミックス層の表層部分の厚さが10乃至1000 $\mu\text{m}$ の範囲にあり、前記内層部分の厚さが500 $\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項4記載のセラミックス被覆石英ガラス体。

【請求項6】 前記石英ガラス体表面に設けられた多孔質石英ガラス層の厚さが1乃至10mmであることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれかに記載のセラミックス被覆石英ガラス体。

【請求項7】 前記多孔質石英ガラス体の密度、あるいは石英ガラス体表面に設けられた多孔質石英ガラス層の密度が0.1乃至1.95 $\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲にあることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれかに記載のセラミックス被覆石英ガラス体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セラミックス被覆石英ガラス体に関し、より詳細には、強度が弱く容易に粉壊し発塵してしまう多孔質石英ガラス体の表面に、あるいは石英ガラス体表面に設けられた多孔質石英ガラス層の表面に、炭化珪素、窒化珪素等の強靱かつ耐食性、耐摩耗性に優れたセラミックス層を形成したセラミックス被覆石英ガラス体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体製造プロセスにおいては、多孔質石英ガラス体や石英ガラス体から成る各種の部材が広く使用されている。例えば、発泡石英ガラス（シリカガラス質発泡体）等の多孔質石英ガラス体は、半導体処理用の各種炉において、保温板や壁材等の構造断熱材等として、また、ウエハポートテーブルなどの機能性断熱材等として、広く使用されている。また、石英ガラス体は、熱遮蔽板等の板状成形体や耐熱ノズル、反応管等の管状

成形体、ウエハポートに透明体、不透明体を問わず広く使用されている。

【0003】前記多孔質石英ガラス体は石英ガラス体に比べて、軽量で、熱伝導率が低く、断熱材として優れた性質を有している。しかしながら、通常多孔質石英ガラス体は、容易に粉壊して発塵するため、粉塵による汚染を極度に嫌う半導体製造プロセス分野では、汎用品をそのまま使用することは困難であり、通常、多孔質石英ガラス体を石英ガラスで封入する等、何らかの発塵抑制処置を施した後、断熱材等として使用している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、多孔質石英ガラス体を封入した石英ガラス部材、あるいは石英ガラス体から成る半導体製造プロセス用部材は、清浄化のため、使用する際、フッ酸水溶液等の酸洗浄液を用いて洗浄される。そのため、ある程度使用すると前記洗浄によって、エッチングが進み、部材間がたつきや破損が起こることがあった。かかる問題を解決するため、即ち、石英ガラス体からなる部材の化学的耐性（耐薬品性）を向上させるため、その表面を炭化珪素（SiC）や窒化珪素（Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>）等の強靱かつ耐食性、耐摩耗性に優れたセラミックス層で被覆する研究開発が進められている。

【0005】しかしながら、石英ガラス体の表面に直接上記炭化珪素や窒化珪素等のセラミックス層を被覆形成した場合には、石英ガラス体の熱膨張係数（ $5.6 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ）と前記炭化珪素等のセラミックスの熱膨張係数（SiC： $4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）との差があるため、繰り返し加熱・冷却等の熱履歴を受けると、この熱衝撃歪みに起因する膜（層）破壊や剥離が生じ、ダストの原因になることがあった。

【0006】このようなダスト等の発生を抑制する方法も提案されており、例えば特開平8-83835号公報には、炭化珪素で表面被覆した石英ガラス基材において、該石英ガラス基材表面と炭化珪素膜層との間に、例えば珪素、窒化珪素等のように炭化珪素よりも硬度も弾性率も小さい物質から成る付加成分の勾配層を中間層として介在させ、この中間層により前記熱膨張の差に起因する熱歪み発生を緩衝した炭化珪素被覆石英ガラス体が提案されている。上記構造の炭化珪素被覆石英ガラス体は、良好な熱衝撃抵抗性を有し、フッ酸水溶液、硝酸水溶液、これらの混酸水溶液等に対する化学抵抗力、また、ダスト発塵抑制や半導体有害物質の拡散回避に関し、長期的に安定した耐性を有している。

【0007】しかしながら、このように石英ガラス体と炭化珪素成分以外の第3の成分、特に珪素材料を含んだものであると、この分の重量増加があり、半導体製造プロセス用部材の各種部材として用いた場合、ハンドリング性に難点があった。また、熱容量が増大化するため、熱処理部材として用いた場合に熱応答性が充分でな

い等の問題点があった。

【0008】本発明は、繰り返しの熱衝撃を受けてもセラミックス層の剥離や破損がなく、ダスト等の発塵が抑制され、しかも化学的耐性（耐薬品性）に優れ、かつハンドリング性に優れたセラミックス被覆石英ガラス体を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記技術的課題を解決するためになされた本発明にかかるセラミックス被覆石英ガラス体は、多孔質石英ガラス体の表面を、あるいは石英ガラス体に設けられた多孔質石英ガラス層の表面をセラミックス層で被覆したことを特徴としている。ここで、前記セラミックス層が炭化珪素または窒化珪素から成ることが望ましく、また、前記セラミックス層が化学気相成長法により形成されたセラミックス層であることが望ましい。

【0010】また、前記セラミックス層が、実質的にセラミックス単身からなるガス不透過性の表層部分と、セラミックスが多孔質石英ガラス体あるいは多孔質石英ガラス層の微細気孔内に浸透したセラミックス浸潤組織構造を有する内層部分とから構成されていることが望ましく、前記セラミックス層の表層部分の厚さが10乃至1000 $\mu\text{m}$ の範囲にあり、前記内層部分の厚さが500 $\mu\text{m}$ 以上であることが望ましい。

【0011】更に、前記石英ガラス体表面に設けられた多孔質石英ガラス層の厚さが1乃至10mmであることが望ましく、前記多孔質石英ガラス体の密度、あるいは石英ガラス体表面に設けられた多孔質石英ガラス層の密度が0.1乃至1.95 $\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲にあることが望ましい。

【0012】本発明のセラミックス被覆石英ガラス体は、炭化珪素、炭化窒素等の強靱かつ耐食性、耐摩耗性に優れたセラミックス層で、多孔質石英ガラス体の表面、あるいは石英ガラス体に設けられた多孔質石英ガラス層の表面が被覆されている点に構成上の特徴がある。

【0013】多孔質体でない通常の石英ガラス体の表面に、例えば、炭化珪素（SiC）等のセラミックス層を被覆した場合は、既に説明したように、石英ガラス体とセラミックス層の熱膨張係数の相違に起因して、セラミックス層にひび割れや膜層剥離が生じ、これがダスト等の原因となっていた。これに対し、本発明のセラミックス被覆石英ガラス体では、多孔質石英ガラス体の表面、あるいは石英ガラス体に設けられた多孔質石英ガラス層の表面に、SiC等のセラミックス被覆を施す、即ち、セラミックス層を形成するものである。

【0014】多孔質石英ガラス体の表面に、あるいは石英ガラス体に設けられた多孔質石英ガラス層の表面に設けられたセラミックス層は、前記した石英ガラス体の場合と異なり、界面から、多孔質石英ガラス体の内部あるいは多孔質石英ガラス層の内部の微細気孔内に浸透す

る。即ち、前記界面上には、実質的にSiC等のセラミックス単身からなるガス不透過性の表層部分が形成されると共に、該界面下に前記セラミックスが多孔質体の微細気孔内に浸透した浸潤組織構造の内層部分が形成される。この内層部分の存在により、石英ガラス体とSiC等のセラミックスの熱膨張係数差に伴う、表層となるセラミックス層の剥離や破損を防止することができる。

【0015】本発明の多孔質石英ガラス体、石英ガラス体に設けられた多孔質石英ガラス層にあつては、その石英ガラスは無数の微細気孔により分割され、これらを区画する極薄い隔壁面が連続した組織構造として存在する。従つて、石英ガラス体に比較して熱衝撃等による変形応力に対し柔軟であり、しかも、石英ガラス体に比べてSiC等セラミックス層との接着部の面積が広くなり、かつ、石英ガラスの微細隔壁は夫々複雑な形状を有しているため応力分散がより容易となる。このことによつても、前記したような多孔質体にSiC等のセラミックス層を被覆した場合には、繰り返し加熱・冷却のような熱履歴を長期間受けても、石英ガラス体に直接SiC等を被覆した場合のように膜（層）剥離や界面での破損が発生せず、発塵抑止性に極めて優れたものとなる。

【0016】また、セラミックス層がSiC層等の場合には耐食性も高く、そのため部材全体を酸洗浄することも可能である。また、SiC等の強靱なセラミックスで被覆することにより、部材自体の強度が増加するという効果も得られる。

【0017】特に、本発明のセラミックス層を被覆した多孔質石英ガラス体から成るセラミックス被覆石英ガラス体は、基材に多孔質石英ガラス体を用いているため、上記したダスト発塵抑止性、不純物拡散抑止性、耐食性、強靱性等の諸効果に優れていることに加え、軽量で、かつ断熱効果も高く、半導体製造プロセス用断熱部材として極めて優れた効果を奏する。

【0018】また、本発明のセラミックス層を被覆した多孔質石英ガラス体から成るセラミックス被覆石英ガラス体は、石英ガラス体の表面に多孔質石英ガラス体を融着することによって、容易に良好な密着性を有する積層体を得ることができる。また、特に石英ガラス体に設けられた多孔質石英ガラス層の表面をセラミックス層で被覆した本発明にかかるセラミックス被覆石英ガラス体では、多孔質石英ガラス体が緩衝層となり、SiC等のセラミックスがこれと多孔質石英ガラス体との界面から内部の気孔に入り込むことで、耐熱衝撃性に極めて優れたものとなる。そして、既に述べたとおり、多孔質石英ガラス層とSiC等のセラミックス層との密着性も良好であるため、ダスト等の発塵抑止性に優れ、しかも、セラミックス層が、CVD成膜法等により形成された高純度SiC膜層の場合には、不純物拡散抑止性にも優れ、半導体製造プロセス用部材として極めて優れたものとなる。

【0019】なお、本発明の上記セラミックス被覆石英ガラス体は、多孔質石英ガラス体を所望の形状に加工し、得られた多孔質石英ガラス体を炉中の支持具上にセットして化学気相成長反応により該多孔質石英ガラス体表面にガス不透過性のセラミックス層を形成させ、次いで炉出して酸洗浄した後、前セラミックス層形成時において、前記多孔質石英ガラス体の前記支持具と接していた部位とは異なる部位を炉中の支持具により支持し、さらに化学気相成長反応により、所望厚さのセラミックス層の表層部分を形成することにより製造することが好ましい。

【0020】例えば、3点支持する支持具上に多孔質石英ガラス体をセットし、1回の化学気相成長によって所望の厚さ（例えば500～1000 $\mu$ m）のセラミックス層の表層部分を形成しようとする、多孔質石英ガラス体の支持具と接する部分にも、相応のセラミック膜が形成され多孔質石英ガラス体と支持具が接合された状態となり、多孔質石英ガラス体を炉出しする際に、このガラス体自身が破損してしまう不具合が生じてしまう。また、破損しないまでも前記支持具と接していた部分に十分にセラミックス膜（層）が形成されず、ガス不透過性が不十分になってしまう。

【0021】また、基材が石英ガラス体の場合は、所望の形状に加工した石英ガラス体の表面に多孔質石英ガラス層を融着により接合、形成し、得られた前記石英ガラス体を炉中の支持具上にセットして化学気相成長反応を行わせ、該多孔質石英ガラス層表面にガス不透過性のセラミックス層を形成させ、次いで炉出して酸洗浄した後、前セラミックス層形成時において、前記石英ガラス体の前記支持具と接していた部位とは異なる部位を炉中の支持具により支持し、さらに化学気相成長反応により、所望厚さのセラミックス層の表層部分を形成することにより製造することが、上記同様の理由から好ましい。

【0022】

【発明の実施の形態】以下に本発明をより詳細に説明する。本発明のセラミックス被覆石英ガラス体は、多孔質石英ガラス体の表面が、あるいは石英ガラス体に設けられた多孔質石英ガラス層の表面がセラミックス層で被覆されている点が構成上の特徴である。一般に、多孔質石英ガラス体は、通常の石英ガラスと同等の素材を原料とし、これを多孔質化処理して得られるもので、耐熱性、化学安定性、純度等は、石英ガラスに準じ、見掛け密度を通常の石英ガラスの約1/10程度まで軽量化することが可能である。そして、前記多孔質石英ガラス体は、高耐熱性で低熱膨張性あり、加工性にも優れている。本発明で用いることのできる多孔質石英ガラス体は、次に記載するシリカ質多孔体（見掛け密度：1.00～1.99 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは、1.80～1.95 g/cm<sup>3</sup>）やシリカガラス質発泡体（見掛け密度：0.1～0.50 g/cm<sup>3</sup>）が包含される。

99 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは、0.1～0.50 g/cm<sup>3</sup>）が包含される。

【0023】即ち、このような多孔質石英ガラス体の例として、特開平4-202070号公報に示される、結晶質シリカ粉末に極微細な粒径の非晶質シリカ粉末を添加し、混合、成形後焼成して得られ、結晶質シリカ粒表面を覆う非晶質シリカ微粉末層により該結晶シリカ質粒を密に部分結合させて結晶シリカ質粒間に多数の開気孔を形成させたシリカ質多孔体、また特開平5-345636号公報に示される、水酸基を含有し、比表面積が6 m<sup>2</sup>/g以上の非晶質シリカ母材を600乃至1300℃のアンモニアガスを含んだ雰囲気中で熱処理し、次いで1350℃乃至1800℃の温度範囲で加熱発泡させて得られた高純度シリカガラス質発泡体、更には特開平5-254882号公報に示される高純度珪酸質原料粉に粒径制御された高純度窒化珪素を所定量添加し、酸水素炎で溶融して得られた泡径分布20乃至180 $\mu$ mのシリカガラス質発泡体等が挙げられる。これらの多孔質石英ガラス体の内でも特に、本発明においては、密度0.1乃至1.95 g/cm<sup>3</sup>の高純度品を用いることが、汚染防止性、軽量性、断熱性、熱容量バランスの観点から好ましい。

【0024】本発明においては、上記の多孔質石英ガラス体の表面を炭化珪素（SiC）、窒化珪素（Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>）等の強靱かつ耐食性、耐磨耗性に優れたセラミックス膜（層）で表面被覆する。この多孔質石英ガラス体の表面に形成されるSiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等の膜（層）は、例えば図1に模式図として示すように、膜の断面組織構造が、実質的にセラミックス単身からなるガス不透過性の表層部分1と、セラミックスが多孔質石英ガラス体3の微細気孔内に浸透した浸潤組織構造の内層部分2とから成っていることが好ましい。

【0025】そしてまた、多孔質石英ガラス体をSiC被覆したセラミックス被覆石英ガラス体にあつては、前記SiC単身のガス不透過性表層部1の厚さは10乃至1000 $\mu$ mの範囲にあることが耐薬品性、ダスト発塵抑止性の点から好ましい。また、前記多孔質石英ガラス体の微細気孔内にSiCが浸透したSiC浸潤組織構造を有する内層部分2の厚さは3mm以上であることが強度、靱性を担保する観点や、石英ガラスとSiCとの熱膨張率差に基づく膜（層）剥離を回避する観点から好ましい。特に、強度の高い部材を必要とする場合は、SiCが部材成形体の中心部まで浸透した構造であることが好ましい。

【0026】上記SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等のセラミックスを多孔質石英ガラス体の表面に被覆する方法としては、該多孔質石英ガラス体の表面に膜（層）を形成できる方法であれば特に限定されるものではないが、本発明における上記セラミックス被覆層形成に特に好適な方法として、高純度膜を形成でき、また上記内層部分を形成し易

いCVD成膜法(化学気相成長法)を挙げることができる。CVD成膜法は、堆積原料を気相(ガス)状態で供給し、化学反応を用いて基材表面に薄膜を形成する方法であり、反応を生じさせるエネルギーをどのような手段で与えるかにより熱CVD法、プラズマCVD法、光CVD法等がある。本発明では何れのCVD法も使用可能である。

【0027】一例として、熱CVD法を用いて多孔質石英ガラス体(厚さ20mm、直径100mmの円盤状基材)にSiC膜を被覆形成する場合についてその標準的10条件を述べると、通常炉内温度;1230℃、流入ガス;SiCl<sub>4</sub>(2.7SLM)、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>(0.9SLM)、H<sub>2</sub>(20SLM)、処理時間;5時間、の処理条件で、前記実質的にSiC単身から成る膜表層部分の厚さが100μm程度の被覆膜形成が可能である(SiC浸潤内層部分の厚さ3mm程度、それより内側の中心部にはシリカガラス質発泡体の部分が残る)。

【0028】このCVD法によるセラミックス膜(層)被覆処理工程において、膜(層)堆積処理を所定厚さになるまで複数回に分けて実施することがより好ましく、20例えば、上記処理時間を2.5時間ずつ2回に分け、その間に基材のフッ酸洗浄、乾燥操作を挟む等の処理手順を取ることが推奨される。例えば、支持具上に多孔質石英ガラス体をセットし、1回の化学気相成長によって所望の厚さ(例えば500~1000μm)のセラミックス層の表層部分を形成しようとする、多孔質石英ガラス体の支持具と接する部分にも、相応のセラミック膜が形成され多孔質石英ガラス体と支持具が接合された状態となり、多孔質石英ガラス体を炉出しする際に、このガラス体自身が破損してしまう不具合が生じてしまう。また、破損しないまでも前記支持具と接していた部分に十分30にセラミックス膜(層)が形成されず、ガス不透過性が不十分になってしまう。前記したように、複数回に分けて実施することにより、炉内における基材載置治具の跡を残すことがなく、セラミックス被覆石英ガラス部材の表面全面に均一厚さの膜(層)を形成することができる。

【0029】本発明のセラミックス被覆石英ガラス体において、適当な多孔質石英ガラス体素材を準備し、これを所望の形状に加工して基材とする。次いでこの基材40を、保持治具上に載置保持し、CVD炉内にセットする。そして、例えば上記条件下にCVD気相成長法により、セラミックス層を形成する。炉出し後、フッ酸洗浄等により被覆セラミックス層表面部分の汚染を取り除けば半導体製造プロセスにおける高純度雰囲気でのより好適に使用が可能となる。

【0030】このように形成されたSiC等のセラミックス被覆膜は、図1に示すように、表面から深さ10乃至1000μmまではSiC等のセラミックスのみから成り、それより深い部分、通常、表面から500μm以

上20mm以内、好ましくは3乃至5mm、の部分はSiC等のセラミックスが気孔(気泡)内部に浸透したセラミックス浸潤組織構造となる。通常、基材の中心部は多孔質石英ガラス体のまま残るが、中心部まで上記セラミックス浸潤構造とすることもでき、この部材は高強度で硬いものとなる。この基材の中心部に多孔質石英ガラス体のまま残存させる割合は、その用途により適宜設定することができるが、特に、半導体用の熱遮蔽材、断熱材としてより高い軽量性及び断熱性を確保するためにはセラミックス被覆石英ガラス体全体の50~80体積%とすることが好ましい。

【0031】上記セラミックス被覆石英ガラス体は、基材に多孔質石英ガラス体を用いているため、SiC等のセラミックス単独品より軽量で、断熱性能が高い。これらの性能をより高めるためには、多孔質石英ガラス体の例として上述したシリカ質多孔体及びシリカガラス質発泡体のうち、特に後者を用いることが好ましい。SiC等のセラミックス層(膜)を形成することにより、多孔質石英ガラス体の発塵を抑制することができる。特に、表層が前記したようにCVD成膜されたセラミックス層の場合には、高純度であり、不純物拡散抑止性も高い。また、表層がSiC等の耐食性セラミックス質のため耐薬品性が高く、部材全体を酸洗浄することが可能である。なお、板状から円状、更に複雑な形状まで、基材が加工可能である限り、任意の形状の部材を製作することができる等、利点も有する。

【0032】本発明のセラミックス被覆石英ガラス体にあつては、図2に示すように、任意の石英ガラス体4の基材表面に多孔質石英ガラス層3を設け、この表面をSiC等のセラミックス膜(層)を被覆したものであつてもよい。この態様のセラミックス被覆石英ガラス体は、実質的に無気泡の透明または見掛密度2.0~2.19g/cm<sup>3</sup>の不透明の石英ガラス基材4の表面に多孔質石英ガラス層3を、例えば、融着等の手段により接合し、この多孔質石英ガラス層3の表面に上記と同様にしてSiC等のセラミックス層(1、2)を形成することによって得られる。

【0033】多孔質石英ガラス層は、前記した多孔質石英ガラス体を融着等により接合したものであり、接合する多孔質石英ガラス層3の厚さは、部材の形状、用途等に応じて適宜設定されるが、通常の板状体の場合1乃至10mm程度の厚さに設定することが好ましい。前記多孔質石英ガラス層の厚さが薄い場合には、接合された多孔質石英ガラス層がセラミックス浸潤組織構造の内層部分2となり、多孔質石英ガラスのみの層がなくなる。そのため、硬く、高強度には成るが、靱性やフレキシビリティを若干欠く構造となる。

【0034】この態様のセラミックス被覆石英ガラス体は、多孔質石英ガラス層が緩衝層となり、石英ガラス体とSiC等のセラミックス被覆膜との間の熱膨張係数差



に起因する膜剥がれを防止でき、発塵を抑制できる。また、石英ガラス体と多孔質石英ガラス層との接合は、例えば融着等により容易に接合でき、両者の密着性も良好であるため、全体として丈夫な積層構造部材となる。また、セラミックス被覆石英ガラス体の表層がSiC等の高純度セラミックスで被覆されている場合には、不純物拡散抑止性に優れている。また、耐食性も高く、そのため部材全体を酸洗浄することもできる等数多くの利点も有する。この態様のセラミックス被覆石英ガラス体は遮熱性の高い高強度構造材として有用性が高い。

#### 【0035】

【実施例】「実施例1」シリカガラス質発泡体（見掛密度 $0.4\text{ g/cm}^3$ 、気泡径 $200\sim 800\mu\text{m}$ 、平均線膨張係数 $5.6\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ （ $25\sim 900^{\circ}\text{C}$ ）、熱伝導率 $0.08\text{ kcal/mhK}$ 、純度分析値（ppm）： $\text{Na}<0.2$ 、 $\text{K}<0.2$ 、 $\text{Li}<0.2$ 、 $\text{Mg}<0.2$ 、 $\text{Al}<1$ 、 $\text{Cu}<0.1$ ）を保温板形状（直径 $200\text{mm}\times$ 厚さ $3\text{mm}$ ）に加工し、この加工したシリカガラス質発泡体表面に、CVD炉中でSiC膜を $60\mu\text{m}$ （但し、実質的にSiC単身から成る表層部分の厚さ）形成した。なお、CVD膜成長処理条件は、炉内温度： $1230^{\circ}\text{C}$ 、流入ガス： $\text{SiCl}_4$ を $2.7\text{SLM}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ を $0.9\text{SLM}$ 、 $\text{H}_2$ を $20\text{SLM}$ 、処理時間 $2.5\text{hrs}$ とした。膜形成後炉出しし、洗浄・乾燥後そのまま保温板として使用した。この製品は、高い断熱効果を示すと共に常温と約 $800^{\circ}\text{C}$ 間における80回の繰り返し熱サイクル（使用期間2ヶ月、酸洗浄回数7回）使用においても表層からの発塵が、ほとんど見られなかった。

【0036】「実施例2」実施例1と同様のシリカ質多孔体（見掛密度： $1.85\text{ g/cm}^3$ 、気孔分布 $20\sim 180\mu\text{m}$ ）を保温筒形状に加工し、この保温筒形状のシリカ質多孔体にCVD炉でSiC膜を $100\mu\text{m}$ （但し、実質的にSiC単身から成る表層部分の厚さ）を形成した。炉出しし、洗浄・乾燥後そのまま保温筒として使用した。表層の高純度SiC層が高純度雰囲気の使用も可能にすると共に雰囲気ガスによる腐食に耐え、2ヶ月以上の長期使用にもかかわらず表層からの発塵は、ほとんどなかった。また、該保温筒の使用中に表面にポリシリコン膜が付着し、 $\text{HF}+\text{HNO}_3$ 洗浄液で10回洗浄したが、実質的にエッチングによる消耗がなく、がたつき等の不具合もなかった。

【0037】「実施例3」炉壁用板状の見掛密度 $2.10\text{ g/cm}^3$ の不透明石英ガラス体を用意し（縦 $100\text{mm}\times$ 横 $200\text{mm}\times$ 厚さ $3\text{mm}$ ）、この石英ガラス体の全表面に厚さ $10\text{mm}$ のシリカガラス質発泡体を融着した（発泡石英材性状：密度 $0.8\text{ g/cm}^3$ 、気泡径 $50\sim 200\mu\text{m}$ 、平均線膨張係数 $5.6\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ （ $25\sim 900^{\circ}\text{C}$ ）、熱伝導率 $0.08\text{ kcal/mhK}$ 、純度分析値（ppm）： $\text{Na}<0.2$ 、 $\text{K}<0.2$ 、 $\text{Li}<0.2$ 、 $\text{Mg}<0.2$ 、 $\text{Al}<1$ 、 $\text{Cu}<0.1$ ）。上記シリカガラス質発泡体を表面に接合した不透明石英ガラス体の該シリカガラス質発泡体層（多孔質石英ガラス層）の表面にCVD炉でSiC膜を $300\mu\text{m}$ の厚さに形成し、処理後炉出しし、洗浄・乾燥後そのまま使用した。製品は不透明石英ガラス基材、多孔質石英ガラス中間層、SiC表面層各層の層間密着性が良好で、長期間使用にも表層剥離等を生ずることがなかった。

10 【0038】「実施例4」反応管形状（外形 $308\text{mm}$ 、肉厚 $311\text{mm}$ 、長さ $350\text{mm}$ ）の透明石英ガラス体の全表面部に厚さ $3\text{mm}$ のシリカガラス質発泡体（実施例3と同じ性状のもの）を融着した。この反応管の該シリカガラス質発泡体（多孔質石英ガラス層）表面にCVD炉でSiC膜を $100\mu\text{m}$ 形成した。炉出しし、洗浄乾燥後そのまま使用した。表層の高純度SiC層が、高純度雰囲気下の使用も可能にすると共に雰囲気ガスによる腐食に耐え、2ヶ月以上の長期使用が可能であった。また、該反応管を使用中に、 $\text{HF}+\text{HNO}_3$ 洗浄液で10回洗浄したが、実質的にエッチングによる消耗がなく、変形等の不都合もなかった。

#### 【0039】

【発明の効果】本発明のセラミックス被覆石英ガラス体によれば、加熱冷却等の熱サイクルを長期間にわたって受けても、石英ガラスとセラミックス層（膜）との熱膨張率差に起因して生ずるセラミックス層（膜）の剥離や、亀裂の発生等を防止することができる。従って、本発明のセラミックス被覆石英ガラス体を、過酷な加熱・冷却熱サイクルを受ける環境下で長期間使用しても、劣化して部材表面から発塵することがなく、特に半導体製造プロセス用部材として好適に使用できる。

【0040】また、本発明のセラミックス被覆石英ガラス体の内、多孔質石英ガラス体にSiC等のセラミックス層を被覆した部材は、軽量で断熱性に優れているため保温板や熱遮蔽板、保温筒等の断熱部材として好適である。また、石英ガラス体に多孔質石英ガラス層を融着接合し、この多孔質石英ガラス層表面にセラミックス層を形成した態様の部材は、強靱性、耐食性及び耐摩耗性に優れ、炉壁材や反応管、ウエハ載置、熱処理用のサセプタ、ランプ加熱装置用あるいは面状ヒータ加熱装置用の各種部材等に好適に使用される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、基材が多孔質石英ガラス体からなる態様の本発明のセラミックス被覆石英ガラス体の組織構造を模式的に示した断面図である。

【図2】図2は、石英ガラス体に多孔質石英ガラス層を融着した表面に、セラミックス層を形成した態様の本発明のセラミックス被覆石英ガラス体を模式的に示した図であって、（a）はその斜視図、（b）はその部分拡大断面図である。

11

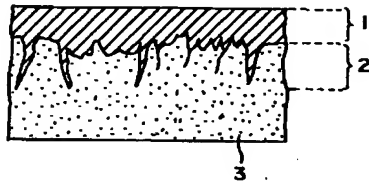
12

## 【符号の説明】

- 1 SiC被覆層(膜)(表層部分)  
2 SiC被覆層(膜)(内層部分)

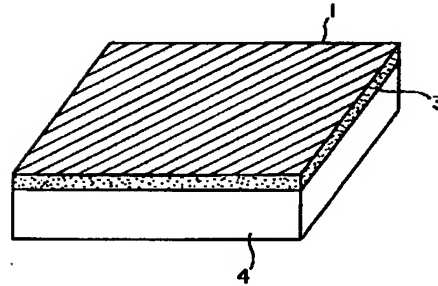
- 3 多孔質石英ガラス体(多孔質石英ガラス層)  
4 石英ガラス体

【図1】



【図2】

(a)



(b)



フロントページの続き

(72)発明者 稲葉 毅

山形県西置賜郡小国町大字小国町378番地  
東芝セラミックス株式会社小国製造所内

(72)発明者 外谷 栄一

山形県西置賜郡小国町大字小国町378番地  
東芝セラミックス株式会社小国製造所内

Fターム(参考) 4G059 AA16 AB09 AC17 AC18 EA11

EA12 EB01

4K030 AA03 AA17 BA37 CA06 FA10

JA10